УДК 541.06

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ МАССООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ТОВАРНОГО ФОРМАЛИНА

В.И. Косинцев, М.А. Самборская, Е.А. Лактионова

Томский политехнический университет
E-mail: shell9@mail.ru

*Сформулирована совокупность веществ, которые следует учитывать при математическом описании массопередачи в водно-метанольном растворе формальдегида. Универсальным эмпирическим методом получены значения термодинамических свойств не существующих в чистом виде компонентов раствора.*

Процессы абсорбции и ректификации являются важной составной частью многих промышленных производств. В частности, такие процессы используются на заключительной стадии получения товарного формалина. Отличительной особенностью абсорбции с получением формалина-сырца и его ректификации является многокомпонентность технологических потоков и химические реакции, сопровождающие массообмен.

Протекание химических реакций в водно-метанольных растворах существенно осложняет математическое описание массообменных процессов их разделения.

Исследования компонентного состава как водных, так и метанольных растворов формальдегида при различных температурах и давлениях наряду с фактом параллельного и независимого взаимодействия формальдегида с водой и метанолом в водно-метанольных растворах [1] подтверждают, что данные растворы представляют самостоятельный научный интерес как системы, компоненты которых вступают в реакции полимеризации.

При разработке математической модели массообменного процесса возникает необходимость в данных о составах фаз в определенных интервалах изменения технологических параметров. Парожидкостное равновесие определяется природой компонентов смеси, их концентрациями в обеих фазах, а также температурой и давлением системы [2].

В настоящее время существует целый ряд экспериментально полученных данных по паро-жидкостному равновесию системы формальдегид-метанол-вода (системы Ф-М-В). Существенные расхождения в них авторы объясняют тем, что методика приготовления растворов формальдегида зачастую может давать основания для сомнений в надежности конечных результатов [3]; в случае системы формальдегид-вода неточности связываются с эффектом парциальной конденсации, который обусловлен значительным различием в скоростях конденсации формальдегида и воды.

Специфика растворов формальдегида заключается в том, что даже при фиксированных условиях проведения процесса (постоянстве давления и температуры) набор химических превращений неодинаков. Учет влияния этого эффекта на коэффициенты активности формальдегида, метанола и воды возможен с помощью метода, который основан на взаимосвязи между функциональными группами, характерными для структур имеющихся в растворе компонентов, и коэффициентами активности.

В основной концепции метода UNIFAC [4, 5] коэффициенты активности в смесях и влияние структурных групп друг на друга взаимосвязаны, однако модель плохо описывает свойства систем с химическими превращениями между компонентами. Так, сравнительный расчет методом UNIFAC коэффициентов активности формальдегида, метанола и воды для рассматриваемой системы и экспериментальные данные [6] обнаруживают существенные расхождения (табл. 1).

Причиной этого является отсутствие учета количественного содержания продуктов химических реакций и исходных веществ в растворе. Таким образом, данные о концентрациях соединений в системе Ф-М-В являются неотъемлемой частью исходных данных для расчетов коэффициентов активности.

**Таблица 1.** *Сравнение экспериментальных и расчетных коэффициентов активности в водно-метанольном растворе формальдегида*

| $x_1$ | $x_2$ | $x_3$ | $t_{кип}$, °C | $\gamma_1$ | | $\gamma_2$ | | $\gamma_3$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | эксп. | расч. | эксп. | расч. | эксп. | расч. |
| 10,1 | 8,5 | 81,4 | 93,0 | 0,03 | 1,08 | 1,43 | 0,77 | 0,99 | 0,95 |
| 9,6 | 12,3 | 78,1 | 90,9 | 0,03 | 1,24 | 1,33 | 0,79 | 1,01 | 0,93 |
| 10,0 | 25,8 | 64,2 | 84,7 | 0,02 | 1,88 | 1,14 | 0,91 | 1,03 | 0,84 |
| 9,9 | 40,4 | 49,7 | 79,2 | 0,02 | 2,68 | 1,02 | 0,98 | 1,26 | 0,75 |
| 10,1 | 53,7 | 36,2 | 75,4 | 0,02 | 3,50 | 0,98 | 1,02 | 1,40 | 0,67 |
| 10,0 | 67,1 | 22,9 | 72,3 | 0,02 | 4,43 | 0,97 | 1,04 | 1,55 | 0,61 |
| 9,8 | 79,3 | 10,9 | 70,1 | 0,02 | 5,37 | 0,95 | 1,03 | 1,64 | 0,55 |
| 14,7 | 4,9 | 80,4 | 97,4 | 0,03 | 5,08 | 1,10 | 1,03 | 1,01 | 0,58 |
| 14,8 | 13,0 | 72,2 | 92,5 | 0,03 | 1,28 | 0,98 | 0,96 | 1,09 | 0,89 |
| 14,7 | 27,6 | 57,7 | 86,1 | 0,03 | 1,61 | 0,90 | 2,41 | 1,22 | 0,49 |
| 14,9 | 42,1 | 43,0 | 81,1 | 0,02 | 2,66 | 0,91 | 1,07 | 1,31 | 0,69 |
| 14,9 | 56,8 | 28,3 | 75,6 | 0,02 | 3,49 | 0,93 | 1,08 | 1,58 | 0,61 |
| 15,1 | 71,4 | 13,5 | 72,7 | 0,02 | 4,37 | 0,91 | 1,07 | 1,70 | 0,54 |
| 25,5 | 10,3 | 64,2 | 95,8 | 0,02 | 1,19 | 0,90 | 1,37 | 1,07 | 0,86 |
| 25,1 | 20,3 | 54,6 | 92,5 | 0,02 | 1,55 | 0,75 | 1,32 | 1,18 | 0,77 |
| 25,0 | 35,2 | 39,8 | 86,9 | 0,02 | 2,15 | 0,74 | 1,27 | 1,40 | 0,66 |
| 25,0 | 50,1 | 24,9 | 81,0 | 0,02 | 2,79 | 0,81 | 1,22 | 1,64 | 0,57 |
| 24,6 | 65,4 | 10,0 | 76,0 | 0,02 | 3,51 | 0,36 | 1,16 | 1,87 | 0,49 |

*Здесь индекс "1" соответствует формальдегиду, "2" – метанолу, "3" – воде; $x_1$, $x_2$, $x_3$ – состав жидкой фазы, мол. %; $\gamma$ – коэффициент активности*

Метод минимизации энергии Гиббса наряду с методом релаксации и Бринклея успешно используется для поиска истинного компонентного состава растворов с химическими реакциями [5]. Возможность его применения без стехиометрического анализа химических реакций, а также гибкость по отношению к возможным компонентам [5] делают его наиболее предпочтительным для применения к системе Ф-М-В.

$$g = \sum n_i [g_i^0 + \ln(P \cdot n_i / n] \to 0,$$

где $g_i^0 = \frac{G_i^0}{RT}$, $g$ – общая энергия Гиббса смеси, Дж/моль; $T$ – температура, К; $R$ – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль·К), $G_i^0$ – стандартная энергия Гиббса образования чистого вещества $i$, Дж/моль; $P$ – общее давление в системе, атм; $n$, $n_i$ – общее число молей и число молей компонента $i$, соответственно.

Для использования метода минимизации в качестве исходных данных необходимо располагать стандартными энергиями Гиббса образования чистых веществ из числа тех, которые присутствуют или могут присутствовать в растворе.

В результате анализа химических реакций в системе Ф-М-В авторами установлено, что в растворах с аналитической концентрацией формальдегида до 30 % мол. содержатся следующие вещества: формальдегид $CH_2O$, метанол $CH_3OH$, вода $H_2O$, метиленгликоль $CH_2(OH)_2$, гемиформаль метанола $OCH_3CH_2OH$, диоксиметиленгидрат $H(OCH_2)_2OH$, триоксиметиленгидрат $H(OCH_2)_3OH$, тетраоксиметиленгидрат $H(OCH_2)_4OH$, пентаоксиметиленгидрат $H(OCH_2)_5OH$, гексаоксиметиленгидрат $H(OCH_2)_6OH$, диоксиметиленсольват $CH_3O$-$(CH_2O)_2$-H, трикосиметиленсольват $CH_3O$-$(CH_2O)_3$-H, тетраоксиметиленсольват $CH_3O$-$(CH_2O)_4$-H, пентаоксиметиленсольват $CH_3O$-$(CH_2O)_5$-H, метилаль $CH_2(OCH_3)_2$, муравьиная

**Таблица 2**. *Термодинамические свойства основного вещества и поправок универсального эмпирического метода [7] для компонентов растворов формальдегида*

| Вещество и поправки на различные виды замещения водорода | $\Delta H^0_{об.298}$, $\frac{кДж}{моль}$ | Коэффициенты уравнения $C_p^0 = a + bT + cT^2$, Дж/(моль · К) | | | $S^0_{298}$ $\frac{Дж}{моль \cdot К}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | | a | $b \cdot 10^3$ | $c \cdot 10^6$ | |
| Метан | -74,9 | 14,08 | 73,51 | -17,13 | 186,5 |
| первичное, группами -$CH_3$ | -9,2 | -8,54 | 100,42 | -40,46 | 43,5 |
| вторичное, группами -$CH_3$ | -18,8 | -4,06 | 95,65 | -36,61 | 41,0 |
| Поправки на замещение группы -$CH_3$: | | | | | |
| -OH (алифатические и ароматические в мета- и пара-положении) | -136,8 | 13,26 | -62,17 | 23,39 | 10,9 |
| =O (альдегид) | 54,0 | 15,10 | -233,13 | 95,06 | -51,5 |
| -O (кетон) | -55,2 | 21,0 | -276,48 | 126,40 | -10,0 |

*Таблица 3. Некоторые термодинамические свойства при 80 °С компонентов системы Ф-М-В, не существующих в чистом виде*

| Вещество | $H_f^0$, Дж/моль | $S_f^0$, Дж/моль·К | $C_P$, Дж/моль·К | $G_f^0$, Дж/моль |
|---|---|---|---|---|
| $CH_2(OH)_2$ | -372651,86 | 304,61 | 74,08 | -480179,90 |
| $OCH_3CH_2OH$ | -398699,12 | 333,68 | 104,03 | -516487,53 |
| $H(OCH_2)_2OH$ | -544705,23 | 395,82 | 120,83 | -684430,41 |
| $H(OCH_2)_3OH$ | -725846,76 | 492,81 | 249,48 | -899809,33 |
| $H(OCH_2)_4OH$ | -732404,58 | 494,99 | 250,67 | -907136,97 |
| $H(OCH_2)_5OH$ | -1087676,25 | 676,82 | 384,07 | -1326592,88 |
| $H(OCH_2)_6OH$ | -778991,28 | 558,59 | 237,68 | -976173,22 |
| $CH_3O(CH_2O)_2H$ | -419031,90 | 376,68 | 132,32 | -552000,61 |
| $CH_3O(CH_2O)_3H$ | -761055,83 | 516,07 | 201,85 | -943227,04 |
| $CH_3O(CH_2O)_4H$ | -951816,74 | 595,26 | 259,99 | -1161944,47 |
| $CH_3O(CH_2O)_5H$ | -1273167,86 | 692,69 | 308,16 | -1517686,22 |
| $CH_2(OCH_3)_2$ | -424742,38 | 362,76 | 134,04 | -552795,49 |

кислота HCOOH. Данный перечень получен на основе данных [1] о составах водных и метанольных растворов формальдегида с учетом его способности вступать в реакции с водой и метанолом в смешанном растворителе параллельно и независимо.

Традиционно принято пользоваться справочными данными, когда необходимы стандартные термодинамические функции веществ. Однако с учетом того, что из перечисленных веществ в чистом виде поликосиметиленгидраты, полиоксиметиленсольваты, метиленгликоль не существуют [7], оказываются востребованными расчетные методики. Авторами получены интересующие термодинамические свойства перечисленных веществ с помощью универсального эмпирического метода [8], в котором используются поправки к термодинамической функции "основного" вещества. При расчетах в соответствии с этим методом в качестве основного вещества был принят метан и использованы поправки, перечисленные в табл. 2.

Результатом расчета в соответствии с методом стали численные значения энтальпии, энтропии и теплоемкости веществ при 298 K. Поскольку массообменные процессы протекают в несколько иных условиях, авторами разработана программа расчета термодинамических свойств универсальным эмпирическим методом, позволяющая вычислять интересующие значения в зависимости от температуры. Результаты расчетов представлены в табл. 3.

Погрешность универсального эмпирического метода не превышает 1,5 %.

Таким образом, разработанная в среде Turbo Pascal 7.0 программа расчета термодинамических свойств содержащихся в системе Ф-М-В веществ универсальным эмпирическим методом в зависимости от условий, в которых находится раствор, позволяет получать интересующие численные значения и лежит в основе установления качественного и количественного состава водно-метанольного раствора формальдегида методом минимизации энергии Гиббса.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. Коган Л.В. Изучение состояния водно-метанольных растворов формальдегида методом ЯМР // Журнал прикладной химии. — 1979. — № 12. — С. 2725–2729.
2. Кафаров В.В., Ветохин В.Н. Основы автоматизированного проектирования химических производств. — М.: Наука, 1987. — 624 с.
3. Коган Л.В. Изучение состояния паровой фазы над водными и метанольными растворами формальдегида // Журнал прикладной химии. — 1979. — № 12. — С. 2722–2725.
4. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. — Л.: Химия, 1982. — 592 с.
5. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии. — М.: Мир, 1989. — 304 с.
6. Блажин Ю.М., Коган Л.В. и др. Равновесие жидкость-пар в системе формальдегид-метанол-вода при атмосферном и пониженном давлении // Журнал прикладной химии. — 1976. — № 1. — С. 174–178.
7. Огородников С.К. Формальдегид. — Л.: Химия, 1984. — 280 с.
8. Жоров Ю.М. Термодинамика химических процессов. Нефтехимический синтез, переработка нефти, угля и природного газа. — М.: Химия, 1985. — 464 с.